



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 18 441 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 K 13/02
C 08 K 5/3477
C 08 L 27/06
C 08 K 3/20

⑦ Aktenzeichen: 198 18 441.7
② Anmeldetag: 24. 4. 98
④ Offenlegungstag: 11. 11. 99

DE 198 18 441 A 1

⑦ Anmelder:
Bärlocher GmbH, 80992 München, DE

⑦ Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

⑦ Erfinder:
Reith, Walter, Dr., 82281 Egenhofen, DE; Rosenthal,
Michael, Dr., 80801 München, DE

⑤ Entgegenhaltungen:
DE 196 44 129 A1
DE 40 31 401 A1
DE 30 19 632 A1
DE 29 35 689 A1
DD 2 98 799 A5
US 55 19 077
US 52 38 605
EP 01 89 899 B1
EP 4 24 572 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzung

⑤ Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend
(a) Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können; und
(b) ein hydroxylgruppenhaltiges Isocyanurat.
Diese Stabilisatorkombination ist insbesondere geeignet für bewitterungsstabile halogenhaltige Harzzusammensetzungen, wie Hart-PVC.

DE 198 18 441 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für bewitterungsstabile halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen insbesondere auf Polyvinylchlorid-(PVC)-Basis.

Halogenhaltige Polymere unterliegen chemischen Abbaureaktionen durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung und/oder Wärme, die zu nachhaltigen Beeinträchtigungen der Gebrauchseigenschaften führen können oder bereits zu Problemen während der Verarbeitung führen. Insbesondere neigen PVC-Formteile unter dem Einfluß von Wärme, Wasser und elektromagnetischer Strahlung zu Abbaureaktionen, die zu einer Verschlechterung vor allem der Farbe führen. Zur Verhinderung dieser unerwünschten Abbaureaktionen der Polymerketten werden in die thermoplastischen Polymermassen schon seit langem sogenannte Stabilisatoren eingearbeitet.

Für die Herstellung von Formteilen aus PVC-U, wie Fensterprofilen, technischen Profilen, Rohren und Platten, werden wegen der hohen Anforderungen, die an diese Formteile gestellt werden, und aufgrund ihrer guten stabilisierenden Eigenschaften üblicherweise schwermetallhaltige Stabilisatoren eingesetzt. Da Schwermetalle wie Blei und Cadmium aus gewerbehygienischen und umweltpolitischen Gründen zur Stabilisierung von PVC in der Diskussion sind, versucht man, diese Stabilisatoren in zunehmendem Maße durch physiologisch unbedenkliche Stabilisierungssysteme auf Basis von Calcium- oder Zinkverbindungen zu ersetzen. Diese Stabilisatoren verleihen den damit stabilisierten Formteilen jedoch meist eine deutlich geringere Thermostabilität und neigen bei längerer Freibewitterung vielfach zu einer auffälligen Gelbverfärbung.

Die bekannten Ca/Zn-Stabilisierungssysteme sind deshalb vor allem für weiße Formteile aus PVC-U für den Außeneinsatz, wie PVC-Fensterprofile, bezüglich Thermostabilität und Bewitterungsstabilität nur unzureichend.

Durch den partiellen Ersatz von Titandioxid durch Zinksulfid wird nach der Lehre von EP-B-424572 die Bewitterungsstabilität von blei- und cadmiumstabilisierten PVC-U Formkörpern verbessert. Durch Verwendung einer derartigen Kombination wird jedoch der Schwermetallgehalt der PVC-U Formmasse erhöht, was im Hinblick auf die neuen Stabilisierungssysteme nicht erwünscht ist.

Aus DE-C-3019632 ist zudem die Verwendung von Hydrotalciten der Formel $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ zur Inhibierung des Abbaus von thermoplastischen Harzen bekannt. Es hat sich aber gezeigt, daß die hier aufgeführten Verbindungen im Hinblick auf die thermische Stabilität nicht die gewünschte Qualität erreichen.

Auch andere Stabilisatorkombinationen vom Hydrotalcittyp, wie sie z. B. in EP-B-189899 als $[(M_1^{2+})_y(M_2^{2+})_z]_{1-x}M_x^{3+}(OH)_2A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ beschrieben sind, können die hohen Anforderungen an Thermostabilität nicht oder nur unzureichend befriedigen.

Calciumhydroxid als Stabilisator für PVC wird beschrieben in DE-A-2935689, wobei hier das Einsatzgebiet PVC-P ist, und zwingend mindestens ein phenolisches Antioxidans nötig ist. Aus EP-B-0 394 547 ist die Kombination von over-based Erdalkalicarboxylaten mit Zeolith, Calciumhydroxid und Perchloraten bekannt. Die dort beschriebene Kombination ist jedoch nur für den Einsatz in PVC-P für den Innenbereich geeignet. Dies gilt ebenso für DE 40 31 401 A1. In DD-A-298799 wird vorgeschlagen eine Kombination verschiedener, feindisperser Calciumverbindungen, die mit Calciumstearat gecoatet werden als PVC-Stabilisatoren einzusetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu den bekannten Formulierungen eine hohe Thermostabilität aufweist und vorzugsweise für den Einsatz in PVC-U für den Außenbereich geeignet ist.

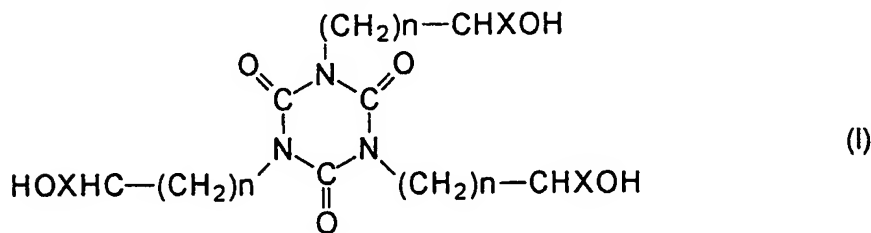
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend

- (a) Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können; und
- (b) ein hydroxylgruppenhaltiges Isocyanurat.

Die Komponente (a) ist erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 2 Gewichtsteilen, bezogen auf des halogenhaltige Harz, enthalten.

Die Komponente (b) ist erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 1 Gewichtsteilen, bezogen auf des halogenhaltige Harz, enthalten.

Das hydroxylgruppenhaltige Isocyanurat wird vorzugsweise gewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin die Gruppen X und die Indices n jeweils gleich oder verschieden sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 und X ein Wasserstoffatom oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Insbesondere bevorzugt ist Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (im folgenden als THEIC bezeichnet).

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination wird bevorzugt für Polyvinylchlorid (PVC) als halogenhaltiges thermoplastisches Harz verwendet. Insbesondere bevorzugt wird sie für PVC-U (Hart-PVC) eingesetzt.

Der hierin verwendete Begriff Polyvinylchlorid umfaßt gebräuchliche Homo- und Copolymerisate von Vinylchlorid sowie Abmischungen solcher Polyvinylchloridverbindungen mit anderen Polymermassen. Derartige Polymerisate kön-

nen auf beliebigen Wegen, beispielsweise durch Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation hergestellt worden sein. Ihr K-Wert kann beispielsweise zwischen 50 und 100 liegen.

Es hat sich gezeigt, daß durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination insbesondere Formkörper aus PVC-U für Außenanwendungen hergestellt werden können, die eine unerwartet hohe Thermostabilität aufweisen.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann zusätzlich mindestens einen weiteren Bestandteil enthalten. Dieser kann beispielsweise aus den folgenden Substanzen gewählt werden:

- Basische Calcium-Aluminium-Hydroxiphosphate der allgemeinen Formel (II)



worin

$$2 \leq x \leq 12,$$

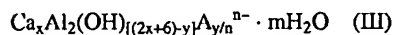
$$\frac{2x+5}{2} > y > 0 \quad \text{und}$$

$$2$$

$0 \leq m \leq 12$ bedeutet,

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) werden z. B. in DE-A-41 06 411 beschrieben. Weitere basische Calcium-Aluminium-Hydroxyphosphate werden in DE-A-39 41 902 beschrieben.

- Basischen Calcium-Aluminium-Hydroxycarboxylaten der allgemeinen Formel (III)



worin

$$2 \leq x \leq 12,$$

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0,$$

$0 \leq m \leq 12$ und

$1 \leq n \leq 8$ bedeutet, und

A^{n-} ein aliphatisches gesättigtes, ungesättigtes, geradkettiges oder verzweigtes ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Das Carbonsäureanion A^{n-} der allgemeinen Formel (III) kann beispielsweise ausgewählt werden aus Anionen der Malon-, Bernstein-, Adipin-, Fumar-, Malein-, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Pyridin-, Benzoe-, Salicyl-, Tartron-, Äpfel-, Wein-, Acetondicarbon-, Oxalessig-, Aconit-, und Zitronensäure. Bevorzugt sind die Anionen der Fumar- und Phthal-säure, insbesondere werden Fumarate eingesetzt.

Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind z. B. aus DE-A-41 06 404 bekannt. Weitere Calcium-Aluminium-Hydroxycarboxylate werden in DE-A-40 02 988 beschrieben.

- Polyole und/oder Disaccharidalkohole, beispielsweise Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-pentaerythrit, Tripentaerythrit, Polyvinylalkohol, Maltit, Isomaltit, Sorbit, Mannit, Lactit, Glycerin, Diglycerin.

- Epoxidverbindungen

- Lineare oder cyclische β -Ketoester und/oder β -Diketone und/oder Triketone und/oder deren Metallsalze.

- Hydrotalkite wie beispielsweise beschrieben in DE 44 25 266, EP 01 89 899, DE 38 43 581, US 4,883,533, EP 04 07 139, DE 40 31 818, DE 41 10 835, DE 41 17 034, EP 05 22 810, DE 44 39 934 und US 5,352,723.

- Zeolithe, die beispielsweise durch die allgemeine Formel $M_x^n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden können, worin n die Ladung des Kations M (z. B. Alkali- oder Erdalkalimetall), $0,8 \leq x$; $y \leq 15$ und $0 \leq m \leq 300$ ist.

- Aminoverbindungen, beispielsweise ausgewählt aus sterisch gehinderten Aminen (HALS), Aminocrotonsäureverbindungen, Uracilen, Aminosäuren und deren Alkali- und Erdalkalisalzen.

- Hydrocalumite der allgemeinen Formel $\text{AlCa}_x(\text{OH})_{2x+3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $x = 1$ bis 4; $m = 0$ bis 8, die beispielsweise in DE-A-41 03 881 beschrieben werden.

- Erdalkali- und/oder Zinksalze gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren.

- Zinnhaltige Stabilisatoren, ausgewählt aus den Mercaptiden, Sulfiden und Carboxylaten. Es können sowohl normale Ester als auch reversed Ester eingesetzt werden.

- Perchloratverbindungen, die beispielsweise als Salze von 1, 2 oder 3-wertigen Metallen, die gegebenenfalls z. B. durch Kreide oder Silikate inertisiert und/oder als Einlagerungsverbindungen in anorganische Schichtverbindungen, eingesetzt werden können.

- Gleitmittel, beispielsweise ausgewählt aus den Gruppen der Paraffinwachse, der Polyethylenwachse, der Polypropylenwachse, der Estergleitmittel, der mono- und/oder polyvalenten Alkohole, der Mono- und/oder Polycarbonsäuren und/oder Amidwachse.

Gleitmittel können beispielsweise als Gleitmittelpaket, entsprechend den rheologischen Erfordernissen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in beliebiger physikalischer Form, z. B. als Pulvermischung, 5 Press-, Sprüh- oder Microgranulat, Schuppe oder Pastille vorliegen. Diese Produktformen können entweder aus Pulvermischungen durch Druck und/oder Temperatur und/oder durch Zugabe von Granulierhilfsmitteln in Granulatform gebracht werden oder durch Abkühlen bzw. Absprühen von Schmelzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu Schuppen, Pastillen oder Prills geformt werden. Zur Herstellung von halogenhaltigen Harzmassen können die Einzelsubstanzen direkt oder als Mischung in den o.g. Produktformen vor oder während der Verarbeitung zugegeben werden. Die 10 halogenhaltige thermoplastische Harzmasse kann dann in an sich bekannter Weise zu Formkörpern geformt werden.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in Kombination mit üblicherweise eingesetzten Zuschlagstoffen, wie Füllstoffen (z. B. Kreide), Pigmenten (z. B. Titandioxid, Zinksulfid), Flammenschutzmitteln (z. B. Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Antimontrioxid), Verstärkungsmitteln (z. B. Glasfasern, Talkum, Pflanzenfasern) und Weichmachern (z. B. Phthalat-, Phosphat- und/oder Polymerweichmacher, Chlorparaffine) bei der Herstellung von thermoplastischen Formmassen verwendet werden. 15

Die nachfolgenden Beispiele, die in den Rezepturtabellen A und B beschrieben sind, erläutern die Erfindung. In den Beispielen wurde die Thermostabilität bewertet, indem der DHC-Wert nach DIN 53 381, Teil 1 Verfahren B, bestimmt wurde.

Verarbeitung

Die Rezepturbestandteile wurden zusammen mit dem PVC und anderen Zuschlagstoffen in einem Heiz/Kühl-Mischer bis zu einer Aufbereitungstemperatur von 120°C gemischt und anschließend auf 40°C abgekühlt. Das so hergestellte Dryblend wurde dann mittels eines Extruders zu Profilen extrudiert. 25

Beispiel A (Zusammensetzung)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
30 S-PVC	100	100	100	100	100	100
Kreide ¹⁾	5	5	5	5	5	5
Schlagzähmacher ²⁾	7	7	7	7	7	7
TiO ₂ ³⁾	4	4	4	4	4	4
35 Fließhilfe ⁴⁾	1	1	1	1	1	1
Distearylphthalat	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Paraffinwachs	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Benzoylstearoylmethan	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
40 Calciumacetylacetonat	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Zinkstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Hydrotalkit ⁵⁾	1	0,5		0,5		0,33
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ HPO ₃ · 3 H ₂ O		0,5	1		0,5	0,33
Calciumhydroxid				0,5	0,5	0,33
45 THEIC ⁶⁾	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

¹⁾ Hydrocarb 95 T (Handelsname Fa. Omya)

50 ²⁾ Bärödur E-ST 3 (Handelsname Fa. Bärlocher)

³⁾ Kronos 2220 (Handelsname von Fa. Kronos)

⁴⁾ Bärörapid 10 F (Handelsname Fa. Bärlocher)

55 ⁵⁾ Alcamizer 4 (Handelsname von Fa. Kyowa)

⁶⁾ Tris(hydroxyethyl)isocyanurat

60 Tabelle 1 zeigt die DHC Werte.

65

Tabelle 1

Probe	DHC Wert [min]
A1	26
A2	25
A3	25
A4	66
A5	66
A6	61

Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen A4 bis A6 deutlich höhere DNC-Werte ergeben und somit eine höhere Thermostabilität ausweisen als die Vergleichsmischungen A1 bis A3.

Beispiel B (Zusammensetzung)

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
S-PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide ¹⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Schlagzähmacher ²⁾	7	7	7	7	7	7	7	7	7
TiO ₂ ³⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Fließhilfe ⁴⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Stearylstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Paraffinwachs	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Benzoylstearyl-methan	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Calciumacetylacetonat	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Zinkstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Calciumstearat	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ HPO ₃ 3 H ₂ O	0,8	1,2	2				0,4	0,6	1
Calciumhydroxid				0,8	1,2	2	0,4	0,6	1
THEIC ⁶⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Tabelle 2 zeigt die DHC Werte.

Tabelle 2

Probe	DHC Wert [min]
B1	20
B2	27
B3	50
B4	74
B5	98
B6	138
B7	55
B8	70
B9	94

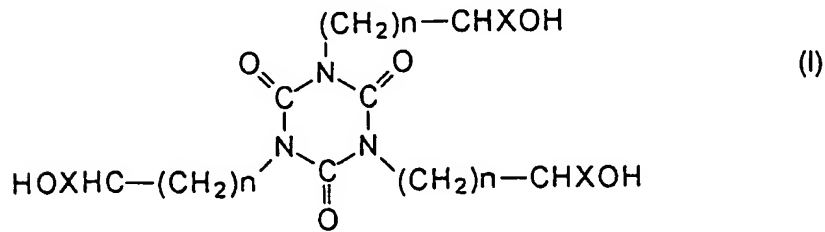
Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen B4 bis B9 höhere Werte ergeben und somit eine höhere Thermostabilität aufweisen als die Vergleichsmischungen B1 bis B3.

Patentansprüche

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend
 - (a) Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können; und

(b) ein hydroxylgruppenhaltiges Isocyanurat.

2. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 worin die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf das halogenhaltige Harz, enthalten ist.
3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 bis 3 Gewichtsteilen, bezogen auf das halogenhaltige Harz, enthalten ist.
4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das hydroxylgruppenhaltige Isocyanurat gewählt wird aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin die Gruppen X und die Indices n gleich oder verschieden sind und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 und X ein Wasserstoffatom oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für Polyvinylchlorid-Harze.